CLIPPEDIMAGE= JP354068702A

PAT-NO: JP354068702A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 54068702 A

TITLE: MATERIAL FOR PRESERVING HYDROGEN

PUBN-DATE: June 2, 1979

INVENTOR-INFORMATION: NAME GAMO, KOJI MORIWAKI, YOSHIO YAMASHITA, TOSHIO FUKUDA, MASATARO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

N/A

APPL-NO: JP52135918

APPL-DATE: November 11, 1977

INT-CL (IPC): C22C022/00;C01B001/00 ;C22C009/00 ;C22C014/00 ;C22C016/00 ;C22C019/03 ;C22C019/07 ;C22C027/02 ;C22C027/06 ;C22C028/00 ;C22C038/14

US-CL-CURRENT: 420/900

ABSTRACT:

PURPOSE: The above-mentioned material which is safe and economical and can can occlude release easily a large quantity of hydrogen at room temperature, is expressed with the general formula of AB<SB>a</SB> and is obtained by regulating the atom ratio a of the prescribed A consisting mainly of Ti to the prescribed B consisting mainly of Mn.

CONSTITUTION: The metal material which is expressed with the general formula of AB<SB>a</SB> (where a is 1∼3). In the above material constituted of A and B, A consists of, in atom %, Ti: 58∼ below 100% and more than one kind out of Zr and Hf: the balance; B consists of, in atom %, Mn: 20∼ below 100% and more than one kind out of Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Mo, Ta, La and Ce: the balance. The material in which A consists preferably of Ti and Zr and B consists preferably of Mn, Cr and Fe and of which the general formula is expressed with

 $Ti^{S}B>1-x</SB>zr<SB>x</SB>Mn<SB>2-y-z</SB>Cr<SB>y</SB>Fe<SB>z</SB> where x=0.05∼0.4, y=0.4∼1.3, z=0∼0.3 (on condition that z=0 is not included), is cheap and easily prepared. Besides, Fe in the above material may be replaced with Cu.$

COPYRIGHT: (C)1979,JPO&Japio

1 Sear Sanskassas

DERWENT-ACC-NO: 1979-51558B

DERWENT-WEEK: 197928

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Hydrogen storage alloy - comprises titanium and manganese and zirconium and/or hafnium etc.

PATENT-ASSIGNEE: MATSUSHITA ELEC IND CO LTD[MATU]

PRIORITY-DATA: 1977JP-0135918 (November 11, 1977), 1980JP-0103941 (October 31, 1977)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO PUB-DATE LANGUAGE PAGES MAIN-IPC
JP 54068702 A June 2, 1979 N/A 000 N/A
JP 81015772 B April 13, 1981 N/A 000 N/A

INT-CL (IPC): C01B003/00; C01C009/00; C22C014/00; C22C016/00; C22C019/03; C22C022/00; F17C011/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 54068702A

BASIC-ABSTRACT: The alloy is of formula ABa, where A is Ti + Zr and/or Hf, B is Mn + Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Mo, La and/or Ce, and a = 1.0-3.0, A is 58- <100 at % and B is 20- <100. Specifically the alloy is of formula Ti1-xZrxMn2-y-zCryFez where x = 0.05-0.4, y = 0.4-1.3, and z = >0-0.3.

The alloy has H2 absorbing amt. at 20 degrees C; <=240 cc/g, hydrogen releasing amt. at 20 degrees C: <=216 cc/g and a dissociation equilibrium pressure of H2 at 20-60 degrees C about 0.3-5 at H/mol.

TITLE-TERMS:

HYDROGEN STORAGE ALLOY COMPRISE TITANIUM MANGANESE ZIRCONIUM HAFNIUM

ADDL-INDEXING-TERMS:

CHROMIUM@ IRON COBALT@ NICKEL@ COPPER NIOBIUM LANTHANUM CERIUM@

DERWENT-CLASS: E36 J06 M26 Q69

CPI-CODES: E31-A; J06-B06; M26-B00T; M26-B06M;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*
Fragmentation Code
C810 C101 C550 N000 N100 Q432 Q469 M720 M781 R010
R023 R024 M411 M902

7:1-x Zrx Mn 2-y-2 Cry Fez 0.05-6.4 0.4-1.3 0-0.3

03/17/2003, EAST Version: 1.03.0002

(9)日本国特許庁(JP)

①特許出願公開

⑩公開特許公報(A)

昭54-68702

匈水素貯蔵用材料

0)特

願 昭52-135918

匈出 願 昭52(1977)11月11日

⑫発 明 者 蒲生孝治

門真市大字門真1006番地 松下

電器産業株式会社内

①出 願 人 松下電器産業株式会社 門真市大字門真1006番地

99代 理 人 弁理士 中尾敏男

最終頁に続く

外1名

...

1、発明の名称水素貯蔵用材料

2、特許請求の範囲

(1) 一般式 AB_a で表され、Aが58~100原子 \$ (但し100原子 \$ を含まない)の Tiと、残 部が Zr 及び Bi からなる群から選んだ少なくとも 1 種の金属からなり、Bが20~100原子 \$ (但し100原子 \$ を含まない)の Mn と、残 部 が Cr. Fe. Co. Ni, Cu. Nb. Mo. Ta. La 及び Ce からなる群から選んだ少なくとも 1 種の金属 からなり、A に対する B の原子比 a が 1.0~3.0 であることを特徴とする水素貯蔵材料。

(2) AがTiと少なくともZrからなり、BがMn (と少なくともCr からなる特許請求の範囲第1項 記載の水器貯蔵材料。

(3) AがTiとZrからなり、BがMn,Cr及びFe からなる特許請求の範囲第2項記載の水架貯蔵材 なる

(4) 一般式 Ti_{1-x} Zr_xMn_{2-y-z}Cry Fez で示

され、x=0.05~0.4、y=0.4~1.3、2=0 ~0.3(但し2=0を含まない)である特許請求 月 の範囲第3項記載の水素貯蔵材料。

(5) AがTiとZrからなり、BがMn.Cr及びCu からなる特許請求の範囲第2項記載の水素貯蔵材料。

3、発明の詳細な説明

本発明は、水素貯蔵材料、特にTiとMn を基合金とする多元系合金からなり、水素を高密度にしかも安全に貯蔵しらる実用的な水素貯蔵用材料に関する。

本発明の水素貯蔵用材料は、一般式ABa で表され、Aは58~100原子第(但し100原子第を含まない)のTi と、機部がZr 及びHi からなる群から選んだ少なくとも1種の金属からなり、Bは20~100原子第(但し100原子第を含まない)のMnと、機部がCr、Fe、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Ta、La 及びCe からなる群から選んだ少なくとも1程の金属からなり、Aに対するBの原子比αが1.0~3.0 の合金からなる。



この合金は室温で大量の水素を極めて容易に吸蔵し、周囲の水素圧力、温度条件あるいは電気化学的条件を変化させれば、吸蔵した大量の水業を可逆的に放出しりる安全で、実用的、しかも経済的な金属材料である。

•

•

従来、水素を貯蔵あるいは輸送する場合、高圧縮して耐圧容器で貯蔵、あるいは輸送するか、または液体水素として極低温に保持して貯蔵あるいは輸送する等の方法が一般的であった。しか前者の表であるとともに、水素を器が必要であるとともに、水素配はないであるためな器の単位体が当たりの貯液体を見ないであり、また後者では外部熱による液体を見ないであり、また後者ではがあらず、両者を避けないであって、要請される方法ではなかった。

一方、水素をある種の金属または合金に吸収させて貯蔵し、使用時に放出させる方法も知られて

本り、特に金属または合金の単位体称当たりの水 素吸蔵働が大であるところから水素貯蔵法として 着目されている。この反応は、次式のようた $-dH_i$ ($Kcal/mole\ H_2$) の発熱を伴り固体一気体反応 である。

$$\frac{2}{n}$$
 M(固体)+ H_2 (気体) $\frac{2}{n}$ MHn(固体)- dH_1

固体である金属または合金は、それぞれ固有の 過度および圧力の水素雰囲気下あるいは電気化学 的条件下で水素を吸収して金属水素化物を形成 思度 または圧力条件あるいは電気化学的条件を選定 または圧力条件あるいは電気化学的が大路に せることによって、吸蔵水素を可逆的に放出させ 待る。金属水素化物(MHn)は、金属粘晶の格子 中に水素が侵入し、結合する状態となって蔵と で、液体水素と同程度の密度で水素を貯蔵出来の で、液体水素と同程度の密度で水素を貯蔵出来の で、水素の取り出しと、著稿の速度、その方 とが実用的に満足な特性を備えており、 とが実用的に満足な特性を備えており、 とが実用的に低価格であれば、現在のガスポンペ

方式、液体水素方式に取って替わることが出来る し、固形化されているため安全性も極めて高い。 また液体水素のように蒸発による損失がなく、長 時間貯蔵が可能であるという点でも有利である。

従来、すてに見出されている水素貯蔵用金属材料のうち、比較的実用性の点で使れたものとして注目されているものに、Mg,Mg-Ni系 Mg-Cu系、R-Ni.R-Co系合金(但し、R:稀土類元素)、Ti-Fe系.Ti-Ni 系合金などがある。

ところが、これらの材料も、実用的な水素貯蔵用材料としては、投つかの欠点を有している。例えば、Mg、Mg・Ni、Mg・Cu系合金は、単位重量当たりの水素吸蔵量は比較的大であるが、水素の吸放がならない。また、これと反対にR・Ni、R・Co系合金およびTi・Fe系合金は、吸蔵および放出が高価で、しかも金属単位重量当たりの水素吸蔵能力が小さい。また、Ti・Fe系合金は、初期の水素化の際に高温、高圧なる条件を要し、しかも水

素の吸蔵・放出反応が比較的避く、また水素の吸 蔵、放出の紫の水素解離圧-水素化物組成等温線 が2段になる等の欠点がある。

本発明は、前記従来の水素貯蔵材に比べ、水案の吸収および放出等の操作条件を著しく緩和し、かつ単位重量当たりの水素吸蔵量および放出量を増大させ、実用上必要な諸特性が極めて食れ、しかも低価格を水素貯蔵、保持および輸送用材料を提供することを目的とする。

本発明の貯蔵材は、先に本発明者らが提案した水素貯蔵用Ti-Mn 2元系合金および3元系合金のTi の一部を、ZrやHi て置換し、Mn の一部を、Cr.Nb.Ta.Mo.Fe.Co.Ni、Cu,La.Ceで置換することにより、水素化物の諸特性のうち、特に水素解離圧力一水器化物組成等温線での水案解離平衡圧力領域の水平域、いわゆるブラトー圧領域の平坦化と拡大化をはかり、水素貯蔵材として最も重要な要件である室温、大気圧のもとての放出水素量を著しく改善し、より一層実用性のあるものに完成したものである。更には、先のTi-

Mn 系合金よりも低価格化を図ったものである。 本発明による水素貯蔵材は、比較的安価で、か つ水素吸収量の大きいTi(最大吸収量;TiH₂) と、安価で比較的活性なMn との合金である TiMna (a=1.0~3.0)を基合金とし、実質的 にTi のO~42原子も(但し、Oを含まない) を Zr.HI の中から選んだ少なくとも1 種の金属 て薩樂し、Mn のO~80原子多(但し、Oを含 まない)をCr.Nb.Ta.Mo.Fe.Co.Ni.Cu. La.Ce の中から選んだ少なくとも1種の金属で **龍換することにより形成されるものである。特に** Ti-Zr-Mn-Cr-Fe 5元系合金で、その原子比 Ti/Zr/Mn/Cr/Fe/が(1-x/x/(2-y-z)/ y/z である一般式 Tianz Zr Mn 2-y-z Cry Fe_x [但し、 $x = 0.05 \sim 0.4$, $y = 0.4 \sim 1.3$, z=C~O.3 (但し、z = O)]で示される水素貯 蔵材である。更には、Ti-Zr-Mn-Cr-Cu 5元 系合金である。

上記 Ti および Mn の 関換割合、 そして x · y . z の 範囲は、 Ti Mn _a (a=1.0~3.0) をペー スとするTi-Mn 多元系合金において、MgZn2型 (C14型)ラーバス(Laves)相の均質を単一相の存在可能組成範囲および以下に述べる水素化 特性の結果から決定される。

本発明の水素貯蔵材の製造は、アルゴンアーク 密解等の直接密解法により最も容易に行なわれ、 均笛を単一相合金が得られる。得られた合金塊は 比較的もろく、機械的にも容易に粋砕される。と の粉砕された合金粒を料えばステンレス鋼製の密 閉容器内に保有し、室温で直接該合金と気体の水 素ガスを圧力数気圧以上で接触させれば、直ちに 水素を吸収しはじめ、短時間のうちに水素化が完 了し、例えば室温下で、Tio.6Zro.4Mn1.4Cro.4 Cu_{O.2}-H_{3.25}のような水素化物を形成し、水素 ガスを固体である Ti 1- Zr Mn 2-v-z Cr v Quz 中に大量に、しかも安全に貯蔵および保持する。 この水素化された合金は、粒径数 μ以下の微粉末 となっている。また逆に、合金水素化物を、例え ば室温で再び各合金固有の水素圧力以下に下げれ ば、吸収した水素を可逆的に放出する。



次表に、本発明の水素貯蔵材の例と、その水素 化諸特性およびその六方晶系Mg Zn₂(C14)型の 結晶構造の結晶格子定数を示す。この表から本発 明の合金が多量の水素を吸蔵し、可逆的に多量の 水素を放出することがわかる。

以下余白

med Ital	後も	合金19当たりの水茶館(松田			
(で) (で) (1 (1 (1 (1 (1 (1 (1 (1 (1 (1 (1 (1 (1	万0000000000000000000000000000000000000	りの大米をこ		合金18当代	•	
(C) 24 40 40 20 20	原 232		∰ ⊕	りの水紫豆(• • 4	۶. ﴿
	232	20.00	(B)	00. 20C)		
	٩	174	7.5	132	4,884	4,884,8.011
	9	18	26	21	3	Ì
	0.19	13	82	11	4.57	4.57 1 7.700
	297	197	35	69	7 00 7	1002001
06	2.80	190	72	136	4.703	0,02
T: ZT : Mr. Fee. 20	2.45	168	23	38	1007	700 0 6 00 7
60 04 1.9 - 0.1 0.1	2.14	146	74	109	4.707	2000
Ti 08 Zr 02 Ma 10 Cr 08 Feb 2 20	159	119	66	118	4883	4,883,8.014
T: 7. W. C. Fee. 0	291	218	66	216	9	040
1.08 - 1.02 - 1.0 - 0.2 20	281	210	6,6	205	4,0 70	0.0
TiZiMnCrCu., 20	214	154	14	141	4801	01081087
1.08 - 02 - 1.4 - 0.4 40	205	148	90	134	, , , ,	

T i Z r Mn C r C	\$	3.19	215	99	129		
U/ U3 1.4 U2 - u Q.4	9	3.17	214	79	169	4923	8082
	20	3.25	224	15	34	1	
T1 06 Zr 0,4 MB 14 Cr 0,4 Cu 0,2	40	321	221	39	88	4.934	8084
	90	3.12	215	83	179		
Ties Zream. Cr. Nie	0	1,20	87	78	89		I
. 0.4 - 0.4 - 0.2	20	090	77	11	33	4876	800
Ti se Zr c.Ma., Cr.o.Nb.	18	276	195	89	133		
70	9	2.45	173	7	124	4.900	8047
Ti ose Zr ceMbc Croc Nb.	18	3.02	211	19	142		
Sin_ 20	40	2.64	186	72	133	4903	8.048
	18	3.18	220	53	116		
1 08 2 1 02 MB 14 CT 04 NB 02	40	3.14	217	61	132	4.923	8.092
E	15	3.19	220	51	113	4941	8,114
1 1 08 4 1 02 MB 1.0 C 1 08 N B 02							
	1						-

i i	25	2.80	195	75	147	L	
11082102MB 07CI 10MQ3	09	228	159	80	127	4936	4,936 8,081
T1 08 Zr 02 MB 16 Cr 02 Ta 02	17	251	156	. 44	69	4918 8058	8028
Ti - Z - Mr C - C	8	352	231	18	41		
0,8 02 - 1,6 - 1,0 - 02	40	3.51	230	52	119	4910	4910 8,056
Ti oo Zr coMn. Cr co La	20	361	233	16	36		
70 - 70 - 91 - 70 - 90	40	3.71	240	45	108	4.929	4,929 8,064

以下に、本発明の a の値の範囲(a = 1.0 ~ 3.0) および Ti とMn の置換割合の範囲〔各 a 、 Ti の0~42原子多(但し0を含まない)、Mn の0~80原子多(但し0を含まない)〕に関して説明する。

...

Ti-Mn 2元系合金の状態図は、まだ完全なものは得られていないが、今までにかなり詳細に調 R.M. WaterstratらんでいなかからWaterstratらんでいるのなかからWaterstratらんではるTi-Mn 系合金の状態図を第1図に示す。この状態図によると、金属間化合物として、TiMn. TiMn 2 および TiMn 3、中間相としては 4 相、 4 相およびラーバス相が示されている。本発明者らは、先に、Ti-Mn 2元系合金の一部のものが常温でも極めて容易に水素にすることを見出し、その水素化特性が水素貯蔵用として優れている組成範囲は、その総晶構造が六方晶のMg Zn 2 (C14)型ラーバス相を形成している範囲、即ち、Mg Zn 2型の結晶格子定数 a、cが、各々 a = 4.80~5.10 (Å). c = 7.88~8.28(Å) S 範囲に存在する Ti-Mn 系合金であることを確認した。第1図の状

本発明は、母相が実質的にMgZn₂型のラーバス相であるTi-Mn 2元系合金、即ち、TiMn_{1.0}~TiMn_{3.0}のTiとMn の一部を第3.第4.第5元素等で置換することにより完成したもので、特性的に、先のTi-Mn 2元系および3元系よりも嵌れた水素貯蔵用材料である。

本発明の水素貯蔵合金においては、TiのZr(またはHi)置換の割合が大きくなればなるほど、 結晶格子定数 a · c が増大し、その結果、一定温 度での吸蔵水素量は増大する。しかし、置換割合 が42原子多を超えると解離平衡圧力は非常に低 下し、室温下、大気圧の下での水素放出量が減少 する。従って、吸蔵水素量が大きく、しかも放出 水素量も大きい値に保つ為には、Ti の置換割合 を、O~42原子等(但し、Oは含まない)の範囲に限定しなければならない。またTiの置換割合が42原子等より増大すると、製造された合金の均質性、単一相性および結晶性も悪くなり、水素解離圧一組成等温粉のプラトー圧力域が不明瞭となり、水素貯蔵材としての特性も損なわれる。次にTiのZr(又はHi)置換効果について、TiーZrーMn-Cr-Fe系を例にとって説明する。第2図は、Tiーz7rxMnO.8Cr1.OFeO.2ーH系のTiのZr置換の割合(原子第2r)に対する室温、大気圧下での放出水素量(cc/g)を示した図である。図よりTiのZr置換は、ほんの少した図である。図よりTiのZr置換は、ほんの少しても効果があり、一方、42原子等を超えると著しく効果が減少することがわかる。従って、Ti

一方、Mnの値換割合化ついて述べると、同様化Mn 量が増大すると、TiのZr(又は、Hi)による 置映の場合と同様に、一定温度での吸蔵水器量は

水累貯蔵、保持および輸送用媒体としての金属

の置換割合は、0~42原子が1但し、0を含ま

ない。Ti 量は58~100原子券,但し,100

を含まない。)である。

増大する。しかし、80原子多を超えると解離平衡圧力は非常に低下し、その為、室温下・大気圧のもとでの水素放出量が減少する。従って、吸蔵水素量が大きく、しかも放出水素量も大きい値に保つ為には、Mnの置換割合は〇~80原子多(但し、〇を含まない。)の範囲に限定しなければならない。またMnの置換割合が80原子多よりも増大(Mn量は減少)すると、室温の下での初期水素活性化速度も遅くなり、Ti-Mn系水素貯蔵材の特長が指力われる。

Mn の置換効果についてTi-Zr-Mn-Cr-Fe 系を例にとって説明する。第3図は、Ti_{O.8}Zr_{O.2}Mn_{2-β}(Cr_{O.8}Fe_{O.2})_β — H系のMn の置換割合(原子多)に対する室温、大気圧下での放出水素量(cc/g)を示したものである。図より、Mn の置換はほんの少しでも効果があり、一方80原子多を超えると著しく効果が減少することがわかる。従って、Mn の置換割合は、O~80原子多(但しつは含まない。Mn 量は20~100原子多で100は含まない)でなければならない。

以下に、本発明の一実施例であるTi-Zr-Mn -Cr-Fe 系合金について述べる。一般式Ti_{1-x} Zr_xMn_{2-y-z}Cr_yFe_zについて、ェ・yおよ

坦性が最重要項目と考えられる。本発明は、先の

Ti-Mn 系合金に比べ、特に、この2点が著しく

後れたものである。

び 2 の値の範囲が、 x = 0.05~0.4 . y=0.4~ 1.3 . z=0~0.3 (但しz = 0)であれば、常 温での放出水素量が 150 cc/g 以上あり、また合 金の均質性や結晶性が特に良好で、その為ブラト 一域が巾広く、平坦である。従って、上記5元系 合金で x . y . z が各々、x=0.05~0.4.y=0.4~ 1.3 . z=0~0.3 の範囲の組成の合金が実用性の 点で特に使れている。

上記水案貯蔵材の各々に対し、水素解離平衡圧(P)の対数を緩軸にとり、合金内水素吸蔵量(X = atomH/mole 合金)を横軸にとってグラフに等温線(温度T)を引くことが出来る。このPーXーT特性は、水素化物の性能を比較するうえて、有用なものである。

- 例として、Ti_{O.8}Zr_{O.2}Mn_{O.8}Cr_{1.0}Fe_{O.2} - H_X のP - X - T 特性を第 4 図に、また Ti_{O.6} Zr_{O.4}Mn_{1.4}Cr_{C.4}Cu_{O.2} - H_X の P - X - T 特性を第 5 図にそれぞれ示す。

各等温線は、合金固有の温度範囲で所定の圧力 が、ほぼ水平な、いわゆる「ブラトー娘」を示す。 かかるプラトー圧力付近で上記物質は、僅かな圧 力変化で比較的多量の水素ガスを吸収することが てき、あるいは、また逆のプロセスが可能である。 従って、プラトー域が長いもの程、放出水素量は 大きい値を示し、実用的に優れている。

本発明の合金は、常温では酸化物層あるいは窒 化物層を形成することは少なく、しかも水素ガス 中の不純物の影響も、ほとんど受けることなく。 速やかに、かつ容易に水索を吸収し、高い純度の 水素を大量に放出することが可能であるため、水 累の純化を行なうこともできる。

4、 図面の簡単な説明

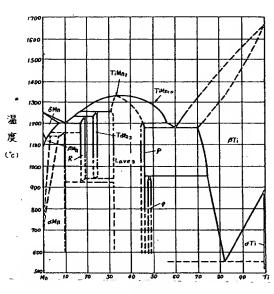
-

第1図は、本発明のペースとなるTi-Mn 2元 系合金の状態図、第2図はTi,-xZrxMnO.8Cr10 FeO.2 -H系のTiのZr 置換の割合(原子をZr)に 対する窒温、大気圧下での放出水素量 (cc/g) を 示した図、第3図はTi_{O.8}Zr_{O.2}Mn₂-β(Cr_{O.8} FeO.2)g -H系のMn の置換割合(原子多)に対 する室温、大気圧下での放出水素量 (cc/5) を示 した図、第4図は本発明の一実施例として示した

Ti_{O.8}Zr_{O.2}Mm_{O.8}Cr_{1.0}Fe_{O.2} 合金水業化物の特 性図の一つである水素解離平衡圧一水素化物組成 等温線図、第5図は同様化、Ti_{O.6}Zr_{O.4}Mn_{1.4} Cr_{O.4}Cu_{O.2} 合金水素化物の水素解離平衡圧一水 素化物組成等温線図である。

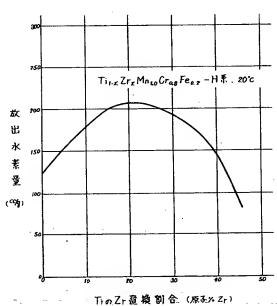
代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

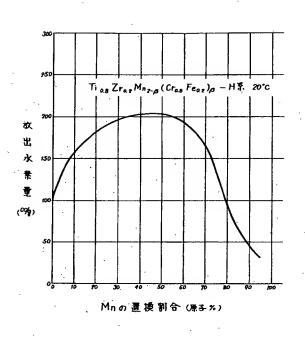
95 1 EX

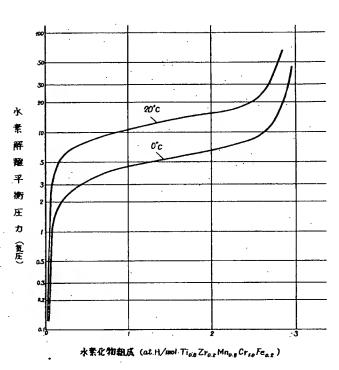


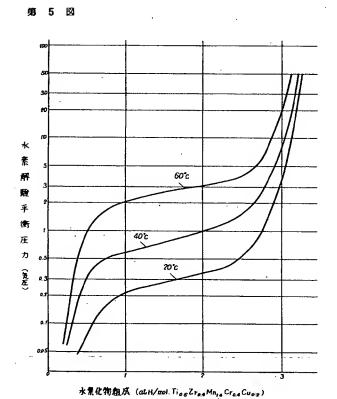
Ti (原み%)

第 2 図









第1頁の続き

⑦発 明 者 森脇良夫

門真市大字門真1006番地 松下

電器産業株式会社内

同 山下敏夫

門真市大字門真1006番地 松下

電器産業株式会社内

同 福田雅太郎

門真市大字門真1006番地 松下

電器産業株式会社内